

L27 ANSWER 46 OF 48 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS

AN 1961:90613 CAPLUS Full-text

DN 55:90613

OREF 55:17098f

TI Stabilization of poly(vinyl chloride)

PA Pechiney-com pagnie de produits chimiques et electrometallurgiques.

DT Patent

LA Unavailable

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
------------	------	------	-----------------	------

PI	FR 1211814	19600318	FR	
----	------------	----------	----	--

AB Stabilizers, especially suitable for use involving contact with foods, were evaluated.

Glycerol or propylene glycol in mixture with Ca stearate or Na2CO3 gave good stabilizing effects.

IT 9002-86-2, Ethylene, chloro-, polymers

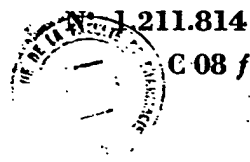
(glycerol or propylene glycol mixts. with Ca stearate or Na2CO3 as stabilizers for)

IT 57-55-6, 1,2-Propanediol

(mixts. with Ca stearate or Na2CO3, as stabilizers for poly(vinyl chloride))

## BREVET D'INVENTION

Classification internationale :



Stabilisation des polymères de chlorure de vinyle.

Société dite : PECHINEY (COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES ET ÉLECTROMÉTALLURGIQUES)  
résidant en France (Seine).

Demandé le 10 octobre 1958, à 14<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 12 octobre 1959. — Publié le 18 mars 1960.

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7,  
de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention, qui résulte des recherches de MM. Albert Brunner et Robert Zagdoun, concerne un procédé nouveau de stabilisation des polymères du chlorure de vinyle, et particulièrement de ceux qui sont destinés à être mis en contact avec des denrées alimentaires.

Il est bien connu que de nombreux composés stabilisants évitent ou ralentissent la dégradation thermique du chlorure de polyvinyle et permettent son façonnage à chaud, soit sous forme plastifiée, soit sous forme rigide, mais beaucoup de ces stabilisants ne peuvent être utilisés pour l'emballage ou le transport de denrées alimentaires, par exemple sous forme de feuille plastique souple ou sous forme de tube rigide, pour la distribution d'eau potable, parce que la législation interdit d'utiliser des ingrédients qui ne sont pas reconnus inoffensifs. C'est ainsi que des composés de cadmium, de baryum, d'étain, qui sont d'excellents stabilisants, ne doivent pas être employés dans ce cas particulier. On ne peut utiliser, comme plastifiants, ou comme stabilisants que certains composés organiques non toxiques ou certains produits minéraux qui se trouvent tous parmi les composés de métaux alcalins ou de calcium. Dans cette liste restreinte, les produits essayés jusqu'ici n'ont qu'une valeur limitée comme stabilisants et la mise en œuvre des polymères de chlorure de vinyle est rendue difficile à cause d'une stabilité insuffisante entraînant, au cours du travail, l'apparition de teintes très foncées ou même la décomposition totale du polymère.

Le procédé de stabilisation, qui fait l'objet de la présente invention, consiste à ajouter au chlorure de polyvinyle, plastifié ou non, certains polyols purs ou partiellement estérifiés et, de préférence, associés à des sels de métaux alcalins ou de calcium.

Parmi les polyols qui donnent les meilleurs résultats on peut citer : la glycérine, le monoricinoléate

de glycéryle, le monostéarate de glycéryle, le propylène glycol. L'éthylène glycol est également un bon stabilisant, mais son usage est proscrit, par la législation française, pour les produits qui doivent être mis en contact avec des denrées alimentaires.

Comme sels associés, les sels de calcium et de sodium des acides carboxyliques lourds, le carbonate, le bicarbonate et les divers phosphates de sodium favorisent l'action stabilisante des polyols.

La quantité de polyol à ajouter, pour obtenir l'effet stabilisant, peut être comprise entre 0,1 et 5 % du poids de chlorure de polyvinyle mais on emploie, de préférence, une quantité comprise entre 1 et 3 %.

Le chlorure de polyvinyle ainsi stabilisé peut être travaillé longuement à la boudineuse ou sur malaxeur sans se décomposer. Il prend rapidement une teinte jaune clair mais ne subit de décomposition complète, caractérisée par l'apparition d'une coloration noire, qu'après chauffage prolongé pendant un temps très supérieur à celui qui est nécessaire pour sa mise en œuvre. Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention mais n'ont aucun caractère limitatif.

*Exemple 1.* — On prépare des mélanges à base de chlorure de polyvinyle obtenu par polymérisation en suspension et dont l'indice de viscosité est de 10, mesuré selon la norme NF.T. 51 013. Les mélanges sont faits avec du stéarate de calcium ou de la glycérine ou avec ces deux produits simultanément, et un essai témoin, sans addition, sert de terme de comparaison. Les mélanges sont travaillés sur malaxeur à cylindres, à 150°, pendant dix minutes environ. Ensuite ils sont moulés, sous pression, à 170°, et on détermine le temps au bout duquel apparaît une coloration noire, indice de décomposition totale. Le tableau suivant indique la composition d'un mélange et le temps au bout duquel apparaît la coloration noire.

TABLEAU 1

Mélange	Chlorure de polyvinyle	Stéarate de calcium	Glycérine	Temps
	parties en poids			mn
Témoin .....	100	—	—	30
A. ....	100	1	—	60
B. ....	100	—	2	60
C. ....	100	1	2	90

On voit, d'après ce tableau, que l'addition de glycérine retarde considérablement la décomposition du polymère et, de plus, durant toute la période qui précède la décomposition, les mélanges contenant de la glycérine ont une teinte beaucoup plus claire que les mélanges sans glycérine.

Exemple 2. — On prépare des mélanges à base

de chlorure de polyvinyle obtenu en émulsion, ayant un indice de viscosité de 10, mesuré selon la norme NF.T. 51 013. Ces mélanges sont traités comme ceux de l'exemple précédent. Leur composition et les résultats de l'essai de stabilité sont donnés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU 2

Mélange	Chlorure de polyvinyle	Stéarate de calcium	CO <sub>2</sub> HNa	Glycérine	Temps
	parties en poids				mn
Témoin .....	100	—	—	—	40
D. ....	100	1	—	2	150
E. ....	100	1	1	2	180
F. ....	100	1	—	—	120
G. ....	100	—	1	—	100
H. ....	100	—	1	2	180

L'étude de ce tableau montre, pour les mélanges D, E et H, une stabilité très supérieure à celle des mélanges sans glycérine.

Exemple 3. — On répète l'exemple 1 en remplaçant la glycérine par du propylène glycol. Les résultats sont pratiquement identiques à ceux de l'exemple 1. Le propylène glycol n'étant pas toxique permet donc de stabiliser efficacement le chlorure de polyvinyle destiné à être mis au contact de denrées alimentaires.

Exemple 4. — On répète l'exemple 1 en remplaçant la glycérine par du glycol. Ici encore on obtient des résultats semblables à ceux de l'exemple 1, ce qui démontre l'effet stabilisant des fonctions hydro-

xyles même liées à une chaîne très courte. Cependant le glycol possède une certaine toxicité et ne peut être utilisé comme stabilisant du chlorure de polyvinyle qui doit être mis au contact de denrées alimentaires.

Exemple 5. — On prépare un mélange plastifié à base de chlorure de polyvinyle, obtenu en émulsion, ayant un indice de viscosité de 10. Le plastifiant utilisé est le phtalate de dioctyle (D.O.P.). On ajoute à ce mélange, comme stabilisant, du carbonate de sodium et de la glycérine en diverses proportions. Les compositions des mélanges essayés sont les suivantes.

TABLEAU 3

Mélange	Chlorure de polyvinyle	D. O. P.	CO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub>	Glycérine
	parties en poids			
Témoin .....	100	50	0	0
J. ....	100	50	0,5	1
K. ....	100	50	1,5	2

Après avoir travaillé chacun de ces mélanges sur malaxeur, on en moule de petites plaquettes qu'on laisse à l'étuve à 170°. Le mélange témoin brunit progressivement et devient noir en deux heures. Le mélange J reste incolore pendant une heure puis jaunit, mais ne commence à se décomposer avec apparition de teinte noire qu'après trois heures. Le mélange K prend assez rapidement une teinte jaune clair qui persiste sans foncer pendant des heures. La teinte noire ne se produit qu'après cinq heures.

#### RÉSUMÉ

L'invention concerne un procédé de stabilisation des polymères du chlorure de vinyle et particulièrement de ceux qui sont destinés à être mis au contact de substances alimentaires; ce procédé consistant à ajouter au chlorure de polyvinyle des polyols ou des monoesters de polyols non toxiques, seuls ou, de préférence, associés à des sels alcalins ou calciques d'acide carbonique ou carboxylique.

L'invention comporte, en outre, les points suivants, considérés ensemble ou isolément :

1° Les polyols et esters de polyols qui conviennent le mieux à la réalisation de l'invention sont : la glycérine, les monoesters de glycérine et d'acide carboxylique lourd, le propylène glycol;

2° Les sels alcalins ou alcalino-terreux à associer aux polyols sont, de préférence : les sels de calcium d'acides monocarboxyliques lourds, les carbonate et bicarbonate de sodium, les phosphates de sodium, ou le mélange de ces divers types de sels;

3° Les proportions de polyols et de sels minéraux à ajouter au chlorure de polyvinyle pour en assurer la stabilité sont comprises entre 0,1 et 5 % et, de préférence, entre 1 et 3 % en poids par rapport au polymère;

4° Le mélange du polymère et du stabilisant est obtenu par malaxage à chaud.

Société dite : PECHINEY  
(COMPAGNIE DE PRODUITS CHIMIQUES  
ET ÉLECTROMÉTALLURGIQUES)

Par procuration :  
Jean HARDOUIN